MESURE DE L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE DES LIQUIDES A L'AIDE DU COMPTEUR A ÉTINCELLES

THÈSE

présentée à la Faculté de philosophie II
de l'Université de Berne
pour l'obtention du grade de docteur

par

Pierre Jeanguenin
de Courtelary (Berne)

BALE
Imprimerie E. Birkhäuser & Cie., S.A.
1944

MESURE DE L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE DES LIQUIDES A L'AIDE DU COMPTEUR A ÉTINCELLES

THÈSE

présentée à la Faculté de philosophie II
de l'Université de Berne
pour l'obtention du grade de docteur

par

Pierre Jeanguenin
de Courtelary (Berne)

BALE
Imprimerie E. Birkhäuser & Cie., S.A.
1944

Acceptée par la Faculté de philosophie II, sur la proposition de Monsieur le Prof. Dr. H. GREINACHER.

Berne, le 15 juin 1944.

HCH. HUTTENLOCHER
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tirage à part de Helvetica Physica Acta, Volumen XVII, No. 5, 1944.

Mesure de l'effet photoélectrique des liquides à l'aide du compteur à étincelles

par **Pierre Jeanguenin.**

Résumé. La première partie du présent travail contient une description du compteur à étincelles de Greinacher, transformé de façon à permettre la mesure de l'effet photoélectrique des liquides. Après une étude approfondie des caractéristiques de fonctionnement de l'appareil, les conditions les plus favorables en vue de la dite mesure furent déterminées.

La deuxième partie du travail se rapporte à l'étude de l'effet photoélectrique lui-même. Des mesures furent effectuées afin de trouver quelques substances (sels, bases, acides) présentant à l'état de solution aqueuse un effet photoélectrique notable. Les substances les plus actives furent le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium, ainsi que les carbonates et les iodures de Li, Na et K. L'influence de la concentration de quelques solutions sur l'activité photoélectrique fut étudiée, et une variation linéaire trouvée. La variation de l'effet d'une solution de $Fe(CN)_6K_4$ avec la longueur d'onde de la lumière ultra-violette fut également l'objet de recherches. Pour terminer, les expériences portèrent sur une anomalie présentée par certains carbonates, consistant en une diminution de l'activité au cours du temps, et qui semble provenir de traces de silicates passant progressivement à l'état colloïdal après dissolution.

§ 1. Introduction.

L'action de rayons ionisants sur la formation d'étincelles fut maintes fois étudiée. Dans certains cas, une suppression du retardement des étincelles fut observée (WARBURG[1]), et dans d'autres un véritable abaissement du potentiel explosif (HERWEG[2])[3]). GREINACHER[4]) a montré que dans certaines conditions une seule particule ionisante suffit pour déclencher une étincelle. Ceci lui permit de fonder une méthode pour compter les particules élémentaires et les photoélectrons[5])[6])[7])[8])[9]). Un compteur à étincelles avec électrodes métalliques et un autre avec une anode métallique et une cathode liquide furent construits. Ce dernier, le «compteur hydraulique», servit notamment aux expériences relatives à l'effet photoélectrique de l'eau[5]). La longueur d'onde la plus grande de la lumière incidente, pour laquelle l'effet photoélectrique a lieu, avait été trouvée par OBOLENSKY[10]) d'environ 202,5 mμ, et par GÖRLICH[11]) de 203 à 204 mμ. Au contraire, GREINACHER montra que l'effet ne disparaît pas totalement lorsqu'on intercale un filtre de quartz entre la source lumineuse et le compteur, alors que le filtre

absorbe tout rayonnement dont la longueur d'onde est voisine de 204 mμ. Il en résulte que l'eau présente encore un effet visible en-dessus de 204 mμ, que seule la grande sensibilité du compteur à étincelles peut révéler.

L'emploi d'un jet d'eau (ou plus généralement de liquide) présente le grand avantage que la surface est toujours fraîche. Des mesures faites avec des colorants avaient en effet montré que l'activité des solutions augmentait avec l'âge de la surface, ceci à cause de la formation d'une peau solide (Schütt[12]), Rohde[13]), Plogmeyer[14])). De nombreuses solutions, qui présentaient un effet photoélectrique visible, furent trouvées inactives lorsque leur surface était fraîche. La solution de ferrocyanure de potassium fut pendant longtemps la seule connue, présentant un effet mesurable à l'état frais (en dehors de l'extrême ultra-violet). Mais, même dans ce cas, une méthode utilisant une surface fraîche est à préférer. En effet, comme l'a trouvé Zimmermann[15]), un phénomène de fatigue photoélectrique, analogue à celui observé pour les surfaces solides, se produit.

L'effet photoélectrique des liquides a peu été étudié jusqu'à présent. Görlich[11]) en voit la cause dans le fait que les mesures devraient être effectuées avec des rayons ultra-violets dont la longueur d'onde est inférieure à 200 mμ, ce qui soulèverait certaines difficultés. Il ne serait en effet plus possible d'utiliser un monochromateur avec prisme en quartz. De plus, il faudrait créer un vide poussé, pour éviter l'absorption des rayons ultra-violets par l'air. Cependant, même en l'absence d'air, il resterait de la vapeur d'eau qui, elle aussi, absorbe les rayons ultra-violets.

Obolensky[10]) et Counson et Molle[16]) ont étudié les solutions aqueuses de différents sels inorganiques et ont trouvé que les chlorures diminuent l'effet photoélectrique de l'eau, tandis que les sulfates, les carbonates et les nitrates l'augmentent. Mais ils n'indiquent pas s'il s'agit simplement d'une variation de l'activité, ou bien d'un déplacement du seuil photoélectrique. Görlich[11]) s'est occupé de cette question et est arrivé à la conclusion que le seuil est le même pour les solutions de $Fe(CN)_6K_4$, Na_2SO_4 et NaCl que pour l'eau pure.

Le but du présent travail était d'appliquer le compteur hydraulique de Greinacher à la mesure de l'effet photoélectrique des liquides, de rechercher ses conditions de fonctionnement les plus favorables, et de mesurer l'effet photoélectrique de quelques solutions pour différentes longueurs d'onde et concentrations. L'étude dut naturellement se restreindre aux liquides ayant une conductibilité électrique suffisante.

§ 2. Dispositif expérimental.

a) *Circulation du liquide.* La forme primitive du compteur hydraulique emploie un jet d'eau horizontal, provenant de la conduite d'eau et s'écoulant sous l'action d'une pression de ½ atmosphère. Afin de pouvoir mesurer l'effet photoélectrique de différents liquides, il était nécessaire de rendre le dispositif utilisable pour une quantité restreinte de liquide. De plus, il fallait rendre la pression et la grosseur du jet aussi constantes et reproductibles que possible. Ceci fut obtenu par l'utilisation d'un filet de liquide s'écoulant librement, sous l'action constante de la pesanteur, hors d'un tube placé verticalement. Un système automatique de circulation permettait une mesure continue. Le dispositif adopté finale-

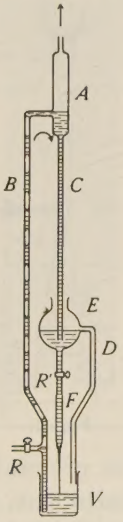

Fig. 1.

ment est représenté par la figure 1. L'appareil est construit entièrement en verre, pour éviter le plus possible une transformation chimique des solutions à étudier, et aussi pour permettre un nettoyage suffisant lors du changement de solution. Le cylindre supérieur A est relié à une trompe à eau. Le liquide du récipient V est aspiré et monte par le tube C; l'introduction de l'air nécessaire à cela peut être réglée par le robinet R (principe de la pompe automatique Sprengel). Le liquide s'écoule alors par le tuyau B dans le récipient E, et est maintenu à un niveau constant par le tube D. De la sorte, la pression du liquide est stabilisée. Le débit du jet est réglable par le robinet R'.

La quantité de liquide nécessaire au fonctionnement de l'appareil était de 250 cm^3. Toutes les solutions étudiées avaient une température d'environ 15° C.

b) *Jet de liquide et disposition des électrodes.* Pour que le fonctionnement soit stable, il était nécessaire d'obtenir un filet de liquide aussi tranquille que possible. De nombreux essais ont été effectués avec des tubes plus ou moins rétrécis, et avec des vitesses d'écoulement différentes. Une tentative de guider le jet à l'aide d'une fine baguette de verre (d'environ $^3/_4$ mm. de diamètre) n'apporta pas d'amélioration, et de plus la difficulté de placer cette baguette exactement au milieu du liquide était grande. Finalement, un tube peu rétréci à son extrémité, ainsi qu'une faible vitesse

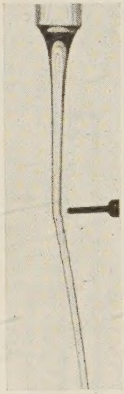

Fig. 2.

d'écoulement, ont été trouvés préférables. D'autre part, comme le robinet rend l'écoulement turbulent, le tube a été choisi gros et long, afin que le liquide y séjourne longtemps, et que, par conséquent, la turbulence diminue.

Le débit du liquide a été choisi de 1,5 cm^3/sec. A une distance de 3 cm. au-dessous de l'ouverture du tube, le diamètre du jet était alors de 0,169 cm., d'où, à cet endroit, une vitesse moyenne d'écoulement de 67 cm./sec.

Le temps mis par le liquide pour aller de l'ouverture du tube jusqu'à 3 cm. au-dessous a été évalué à environ 0,17 sec. Pour ce calcul approximatif, le jet (fig. 2) a été divisé en 3 cylindres successifs de 1 cm. de longueur. En réalité, l'écoulement n'était pas uniforme; il était un peu plus faible vers la circonférence qu'au centre. L'âge de la surface du jet, à 3 cm. au-dessous du tube, était donc un peu plus élevé que 0,17 sec.

Le liquide formait l'une des deux électrodes entre lesquelles jaillissaient les étincelles; l'autre était constituée par un fil de platine de 1 mm. de diamètre (fig. 2), dont l'extrémité avait été arrondie en forme d'hémisphère. Cette dernière électrode fut polie avant chaque mesure à l'aide d'un papier d'émeri très fin.

c) *Circuit de haute tension.* La tension de quelques milliers de volts, nécessaire au fonctionnement de l'appareil, était fournie par un redresseur à lampe (voir fig. 3). Comme elle devait être très constante, un stabilisateur *S* (Fix-Volter) était placé avant le redresseur. Un filtrage soigné supprimait toute composante alter-

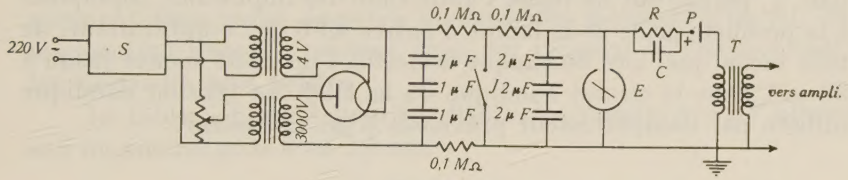

Fig. 3.

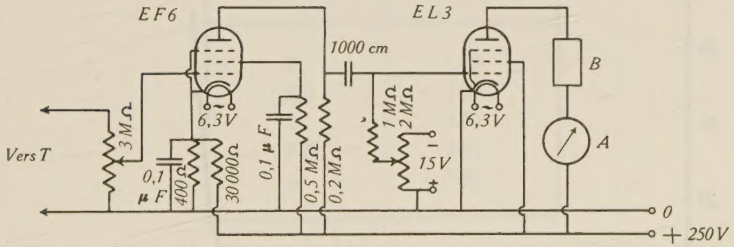

Fig. 4.

native. La tension redressée était mesurée à l'aide d'un électromètre à haute tension de Wulf *E* (E. Leybold, Cologne). Celui-ci n'était mis en circuit que lors de la lecture, pour éviter une déformation du fil, provoquée par l'action prolongée de la tension, et remplacé par un électromètre de Braun en vue de contrôles intermédiaires. Un interrupteur *J* permettait de décharger les condensateurs. *C* était un condensateur à air, constitué par deux plaques circulaires de distance réglable à l'aide d'une vis micrométrique. Toutes les mesures furent faites pour une capacité de 14 pF. *R* était une résistance de 10^8 Ω de fabrication Siemens.

Le pôle positif de la haute tension était appliqué, à travers l'ensemble *CR*, à l'électrode de platine, tandis que le jet était relié à la terre par l'intermédiaire du primaire d'un transformateur *T* (rapport 1:3) servant de liaison avec l'amplificateur.

d) *Dispositif d'enregistrement.* Les impulsions produites par les étincelles étaient amplifiées par 2 lampes (fig. 4), puis comptées à l'aide d'un compteur de communications téléphoniques B (fabrication Hasler, Berne). Un courant de 30 mA était nécessaire pour attirer l'armature de l'électroaimant du compteur, qui était relâchée lorsque le courant baissait à environ 12 mA. Le courant anodique de la lampe finale EL3 de l'amplificateur devait donc varier entre ces deux limites. Le courant de repos fut réglé à 12 mA, à l'aide d'un potentiomètre agissant sur la polarisation de la grille de commande de la EL3, et contrôlé par l'ampèremètre A. Un potentiomètre, placé en parallèle sur le secondaire du transformateur T, permettait de régler l'amplitude des impulsions appliquées à la première grille de la lampe d'entrée EF6 de l'amplificateur, de telle façon que, lors de chaque étincelle, l'intensité monte jusqu'à 30 mA dans le circuit anodique de la EL3. La tension anodique utilisée par l'amplificateur provenait d'un redresseur.

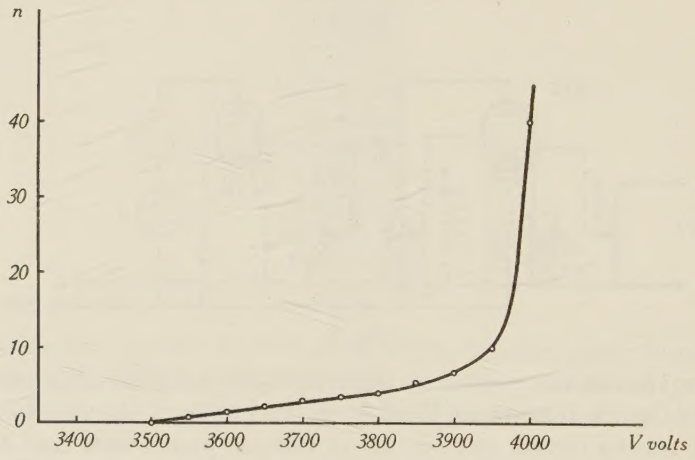

Fig. 5.
Nombre de décharges naturelles en fonction de la tension.

§ 3. Influence de la haute tension et de la position de l'anode sur les conditions de fonctionnement.

Il existe un intervalle ΔV entre un potentiel minimum V_{min} et maximum V, dans lequel les particules ionisantes provoquent des étincelles. Dans cet intervalle, il se produit de temps en temps des étincelles non provoquées (décharges naturelles) dont le nombre croît avec la tension (fig. 5) d'abord lentement, puis tout à coup

plus rapidement. L'endroit où la courbure est la plus forte peut être choisi pour V.

Il est avantageux de régler l'appareil de façon à ce que ΔV soit le plus grand possible. Dans ce but, de nombreux essais ont été faits, pour différentes distances H (voir tableau 1) entre l'anode et l'ouverture du tube. Les mesures ont montré que pour H petit (2 cm. ou moins), ΔV est également petit (< 50 V), et que des décharges naturelles apparaissent brusquement et en grandes quantités quand la tension croît. De plus, une étincelle en entraîne un grand nombre à sa suite. Au contraire, pour H grand (4 cm. ou plus) le nombre d'étincelles naturelles augmente progressivement avec la tension, et V n'est pas bien défini. Les décharges naturelles proviennent dans ce cas de petits mouvements inévitables du jet, qui augmentent avec H, rendant ainsi par moment la distance entre les électrodes plus petite.

Le tableau 1, établi pour $V = 4000$ volts, montre que ΔV atteint son maximum pour 3 ou 3,5 cm.

Tableau 1.

H (cm.)	ΔV (volts)
2	0
2,5	130
3	450
3,5	450
4	350

La hauteur $H = 3$ cm. a été choisie comme étant la plus favorable, le nombre de décharges naturelles étant inférieur à celui obtenu pour $H = 3{,}5$ cm., et toutes les mesures du présent travail ont été faites pour cette valeur.

La tension appliquée à l'anode joue également un rôle important. Pour $V = 2000$ volts, ΔV est très petit ou nul. Lorsque V augmente (ceci est obtenu en accroissant la distance entre le liquide et l'anode à l'aide d'une vis micrométrique), ΔV augmente aussi. Cependant, vers 4000 ou 4500 volts, une décharge spontanée et continue, reconnaissable à une lueur bleue, apparaît à l'extrémité de l'anode, et le fonctionnement devient mauvais.

Stuber[17]) a également constaté que ΔV croît avec la distance entre les électrodes (ou, ce qui revient au même, avec V) jusqu'à une certaine limite, pour diminuer ensuite sous l'effet de décharges (effluves).

Pratiquement, il faudra choisir la distance entre les électrodes telle que le potentiel maximum ne soit pas supérieur à 4000 V. Comme V est mal défini, et que, par contre, la tension V_{min} pour laquelle l'effet de comptage apparaît est bien marquée, le réglage fut fait de la façon suivante: Une tension de 3500 V fut appliquée, et la distance entre les électrodes diminuée jusqu'au point où les particules ionisantes provoquaient des étincelles. ΔV étant de 450 volts, V était alors de 3950 volts.

Pour les mesures, la tension de fonctionnement V_0 fut choisie entre 3500 et 3950 volts. Comme la figure 6 le montre, la sensibilité

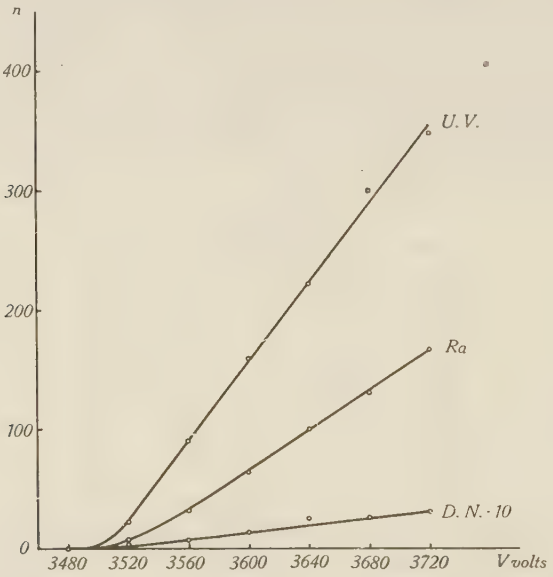

Fig. 6.

$n = f(V)$

U.V.: avec lumière ultra-violette *Ra:* avec Radium *D.N.:* décharges naturelles

de l'appareil, c'est-à-dire le nombre d'étincelles n pour un certain rayonnement, augmente avec V_0, mais le nombre d'étincelles naturelles augmente également.

Pour toutes les mesures, V_0 a été choisi égal à 3600 volts, donc de 100 volts supérieur à V_{min}.

Dans ces conditions, la distance entre l'anode et le liquide était, en l'absence de tension, de 0,098 cm., et pour $V_0 = 3600$ V, de 0,071 cm.

La fig. 2 montre la déviation du jet sous l'effet de l'attraction électrostatique.

§ 4. Déplacement du jet.

Il est remarquable que le phénomène de comptage puisse avoir lieu avec une électrode liquide, alors que ce n'est pas le cas pour une électrode solide (métallique) humide. Il faut supposer que le déplacement du filet de liquide, dû à l'attraction électrostatique, en est la cause. Pour démontrer cette hypothèse, l'expérience suivante a été réalisée: un écran en laiton de 3 cm. de diamètre, percé en son centre d'un trou circulaire, a été placé entre l'anode et le jet, cet écran ayant pour but d'éviter une forte attraction, tout en permettant aux étincelles de jaillir entre l'anode et le liquide. L'ouverture était suffisamment grande pour que les étincelles n'atteignent pas l'écran (fig. 7).

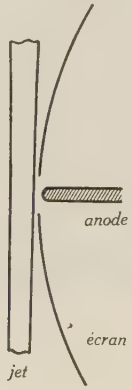

Fig. 7.

Les résultats furent les suivants:

pour $V_e = 2500$ V: pas de comptage, suite d'étincelles
» » $= 3000$ V: comptage faible
» » $= 3500$ V: comptage très faible
» » $= 4000$ V: pas de comptage, suite d'étincelles.

Comme on le voit, une élévation de la tension n'apporta pas d'amélioration de l'effet de comptage, comme ce fut le cas précédemment (§ 3). Plus la tension était élevée, plus l'anode devait être éloignée du jet, et plus l'action de l'écran était efficace. Pour de fortes tensions, le jet n'était presque plus dévié, alors qu'une déformation distincte se produisait pour $V < 3000$ volts. Mais, dans ce dernier cas également, le fonctionnement était mauvais, la tension étant trop faible, comme on l'a vu au paragraphe précédent. La disparition de l'effet de comptage pour des tensions plus élevées

n'avait donc lieu que dans le cas de l'action de l'écran, c'est-à-dire de la non déviation du jet. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle le déplacement du jet, dû à la chute de tension provoquée par une étincelle, est nécessaire au fonctionnement.

§ 5. Pouvoir de résolution.

Pour que les mesures faites avec l'appareil décrit ci-dessus aient une valeur pratique, il est nécessaire de savoir:

1° si toutes les étincelles sont enregistrées par le compteur;

2° quel est le temps le plus court qui sépare deux étincelles (pouvoir de résolution).

Pour vérifier l'égalité du nombre d'étincelles et du nombre enregistré par le compteur, un oscillographe cathodique fut utilisé. A cet effet, un électrocardiographe, construit d'après les plans du Prof. Liechti*), s'est révélé très pratique. Il était muni de deux tubes à rayons cathodiques, l'un à fluorescence verte, et l'autre à fluorescence bleue, et permettait donc simultanément l'observation directe et l'enregistrement photographique. Les impulsions produites par les étincelles furent appliquées à l'une des deux paires de plaques déflectrices de chacun des tubes. Pour séparer les étincelles les unes des autres, une oscillation de relaxation fut appliquée à la seconde paire de plaques du tube destiné à l'observation directe. Pour l'enregistrement, cette séparation fut obtenue par l'avancement du papier sensible devant le tube à fluorescence bleue.

Les impulsions appliquées à l'oscillographe furent tout d'abord prises à l'entrée de l'amplificateur du compteur. Mais une réaction de cet amplificateur sur l'oscillographe était à craindre. Or, on sait (Greinacher[4]), Stuber[17])) que pour chaque étincelle, il se produit une chute de tension entre les électrodes. L'oscillographe fut alors relié capacitivement à l'anode, au point P (fig. 3), à l'aide d'un condensateur formé par un fil de 2 cm. de longueur placé parallèlement au conducteur reliant l'anode à la résistance R. Pour éviter les perturbations, les fils de liaison furent enfermés dans un blindage relié à la terre.

Les étincelles furent ainsi enregistrées sur de longues bandes de papier photographique spéciales pour cardiographe (fabrication Siemens) (voir les 4 lignes supérieures de la fig. 8). L'oscillation régulière que l'on voit est une marque de temps à 50 p. p. s. Remarquons que les différentes amplitudes des élongations proviennent

*) Je tiens à remercier ici Monsieur le Professeur Dr. Liechti d'avoir eu l'amabilité de mettre cet appareil à ma disposition.

de la superposition des impulsions dues aux étincelles à l'oscillation de 50 p. p. s. Les impulsions elles-mêmes auraient toutes environ la même amplitude.

Pour un deuxième contrôle, le déplacement du jet, qui se produit lors de chaque étincelle, et qui est dû à la chute de potentiel, fut enregistré photographiquement. Le dispositif était le même que celui employé par GREINACHER[4]). La 5me ligne de la fig. 8 repré-

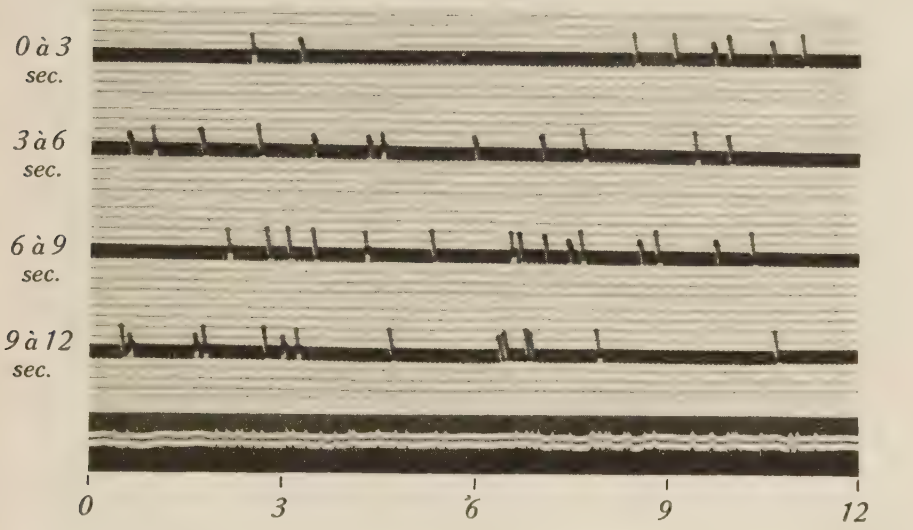

Fig. 8.

sente l'enregistrement obtenu pendant le même intervalle de temps que pour les lignes 1 à 4. On peut constater qu'il y a concordance entre les deux résultats. Toutefois, pour des intervalles de temps trop petits, les déplacements du jet ne sont plus séparés (voir par exemple entre la 9me et la 12me seconde). L'oscillographe cathodique possède donc un pouvoir de résolution plus grand.

Comme le nombre d'étincelles enregistrées par ces deux méthodes et celui indiqué par le compteur étaient égaux, il est possible d'affirmer que toutes les étincelles étaient comptées.

La partie ayant la plus grande constante de temps n'est donc pas le compteur lui-même, mais l'ensemble formé par C, R et le jet d'eau.

Pour évaluer le temps le plus court entre deux étincelles, on pourrait mesurer la distance séparant les deux étincelles les plus rapprochées, sur un enregistrement où la fréquence est très grande. Mais cette méthode manque de précision.

D'après Mayer-Leibnitz[18]), un compteur peut obéir à l'une des deux statistiques suivantes:

α) après une étincelle, le compteur est bloqué pendant un temps τ, et les particules ionisantes qui arrivent pendant ce temps n'agissent pas, d'où un nombre d'étincelles trop faible. La formule de correction statistique est, dans ce cas:

$$N_\tau = \frac{N_0}{1+N_0\tau} \tag{1}$$

où N_τ est le nombre enregistré et N_0 le nombre vrai, par unité de temps dans laquelle τ est mesuré.

β) le compteur est aussi bloqué pour un temps τ après une étincelle, mais si, pendant cet intervalle, une particule arrive, il faut compter un nouvel intervalle τ à partir de l'incidence de cette particule, avant que le compteur soit de nouveau apte à enregistrer. Dans ce cas, la formule de correction est:

$$N_\tau = N_0\, e^{-N_0\tau} \tag{2}$$

Pour de faibles valeurs du produit $N_0\tau$, la formule (2) est équivalente à (1).

Les deux cas extrêmes ci-dessus ne sont jamais réalisés. En pratique, on a toujours à faire à un cas intermédiaire; mais l'erreur commise en prenant l'une des deux formules ci-dessus, par exemple la première, n'est pas grande, puisque pour de faibles valeurs de N, les deux formules donnent à peu près la même correction.

Pour déterminer τ, on peut utiliser un rayonnement très intense; il est alors permis d'admettre que les étincelles se succèderont à un rythme régulier, et que leur nombre sera le plus grand possible. Dans ce cas, on a pour τ:

$$\tau = \frac{1}{N_\infty} \tag{3}$$

Par cette méthode, et avec une forte préparation de *Ra*, τ a été trouvé égal à 0,03 seconde.

Une autre méthode, préconisée par Volz[19]) est la suivante: on mesure les nombres d'étincelles provoquées:

a) par une 1re préparation de Ra

b) par une 2e préparation de Ra

c) par les deux préparations réunies.

Soient n_1, n_2 et n_{12} les nombres mesurés respectivement avec les préparations I, II et I+II, et N_1, N_2 les nombres corrigés. On a alors:

$$n_1 = \frac{N_1}{1+N_1\tau}, \quad n_2 = \frac{N_2}{1+N_2\tau}, \quad n_{12} = \frac{N_1+N_2}{1+(N_1+N_2)\tau} \tag{4}$$

De ces 3 équations, on peut tirer τ:

$$\tau = \frac{1}{n_{12}} - \sqrt{\frac{1}{n_{12}^2} - \frac{n_1+n_2-n_{12}}{n_1\, n_2\, n_{12}}} \tag{5}$$

Les mesures effectuées par cette méthode ont donné des valeurs s'échelonnant entre 0,022 et 0,035 sec. (voir fig. 9). Comme

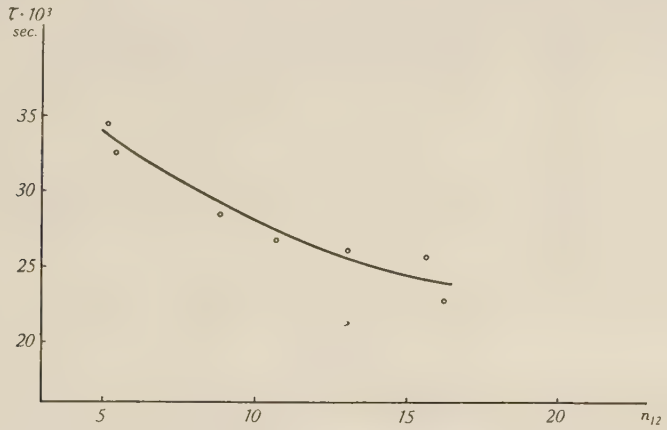

Fig. 9.
$\tau = f(n_{12})$.

on le remarque, τ diminue lorsque n_{12} augmente. Il faut attribuer cela aux mouvements du jet, qui deviennent de plus en plus faibles, lorsque la fréquence des étincelles augmente. Le temps nécessaire au jet pour revenir dans sa position normale diminue alors, d'où une augmentation du pouvoir de résolution.

Constante de temps et C. Le produit CR est beaucoup plus petit que la valeur trouvée pour τ. Pourtant, n dépend de C, pour un rayonnement donné. On peut expliquer ce phénomène comme suit: la chute de tension, lors d'une étincelle, varie avec la capacité C. Il en est alors de même du déplacement du jet, d'où une variation de la constante de temps. Des variations du déplacement ont effectivement pu être observées. La fig. 10 montre la variation de n en fonction de C, pour un rayonnement constant.

§ 6. Mesures avec de la lumière ultra-violette.

a) *Sources lumineuses.* Jusqu'ici, le rayonnement d'une préparation de radium a servi aux essais relatifs au fonctionnement de l'appareil. Les mesures suivantes, qui s'occupent plus particulièrement de l'effet photoélectrique, ont été faites avec des sources de rayons ultra-violets (lampes à vapeur de mercure, étincelles entre électrodes métalliques).

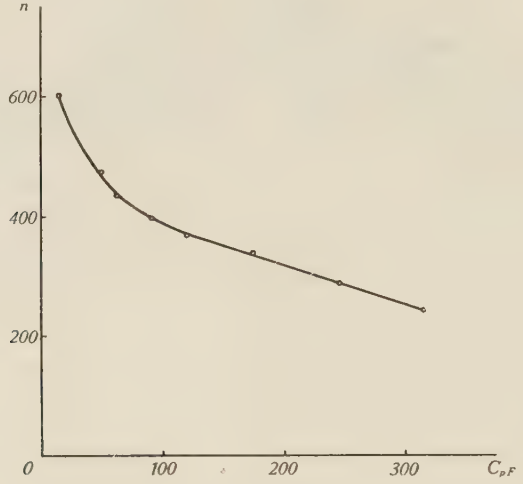

Fig. 10.
$n = f(C)$.

I. *Lampe à vapeur de Hg, à courant continu, de Heraeus* (Hanau). Cette lampe a servi à la plupart des mesures. Elle était alimentée par une batterie de 60 *V*. Une résistance limitait le courant à 2,5 *A* ; un ampèremètre permettait de contrôler cette intensité.

II. *Lampe à vapeur de Hg, à courant alternatif.* L'ampoule, en quartz, provenait de la fabrique de lampes de Goldau. L'allumage automatique était assuré par un remplissage gazeux à faible pression. Une tension de 390 *V*, fournie par un transformateur à noyau magnétique ouvert (Landis et Gyr, Zoug) servait à l'alimentation de la lampe. L'intensité du courant était d'environ 2 *A*.

III. *Etincelles entre électrodes métalliques.* Dans le but d'obtenir des étincelles intenses, un transformateur de 220/3000 *V* avec une bouteille de Leyde en parallèle sur le secondaire fut utilisé (fig. 11). Une deuxième bouteille de Leyde placée en série dans le circuit servait à limiter le courant. Un essai a aussi été effectué avec des résistances formées par des verres remplis d'eau distillée, mais celle-ci s'échauffait et s'évaporait, empêchant un fonctionnement

régulier. Comme électrodes, des baguettes métalliques (de fer ou d'aluminium) de 3 mm. de diamètre et distantes de 1 mm. furent utilisées.

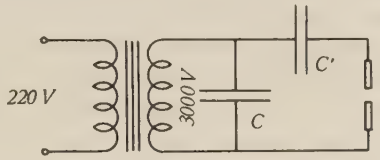

Fig. 11.

La constance de l'intensité lumineuse fut contrôlée à l'aide d'un élément photoélectrique au sélénium et d'un galvanomètre. Un filtre à l'oxyde de nickel ne laissant passer que les rayons ultra-violets fut placé entre la source lumineuse et la cellule, afin d'arrêter les rayons visibles, dont l'intensité peut varier d'une façon différente de celle des rayons ultra-violets.

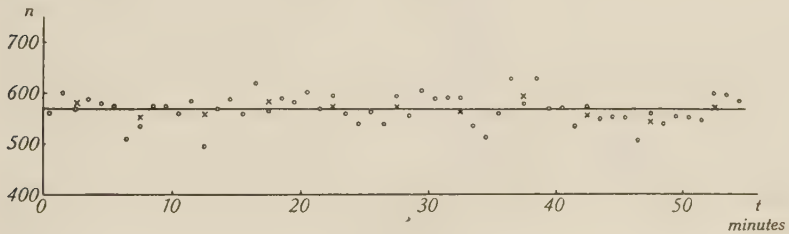

Fig. 12.

$n = f(t)$ KI, arc de Hg.

o = moyenne pendant 1 minute × = moyenne pendant 5 minutes.

La constance de fonctionnement de l'ensemble source lumineuse — compteur fut également contrôlée; la fig. 12, pour laquelle la lampe à vapeur de mercure N° I a été utilisée, montre clairement que le fonctionnement de l'appareil est stable, et que les écarts sont de nature statistique.

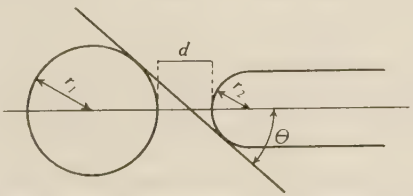

Fig. 13.

$r_1 = 0{,}085$ mm. $r_2 = 0{,}05$ mm. $d = 0{,}07$ mm. $\Theta = 42^0$.

b) *Recherche de l'angle d'incidence le plus favorable.* L'angle Θ que forme le faisceau lumineux avec l'axe de l'anode (fig. 13) a

une grande importance pour la sensibilité de l'appareil. Pour un angle trop grand, la partie du jet se trouvant vis-à-vis de l'anode est trop peu éclairée et pour un angle trop petit, l'anode projette son ombre sur le jet. La courbe donnant n en fonction de Θ (fig. 14) montre que l'angle optimum est de 42°, ce qui correspond aux conditions représentées par la fig. 13.

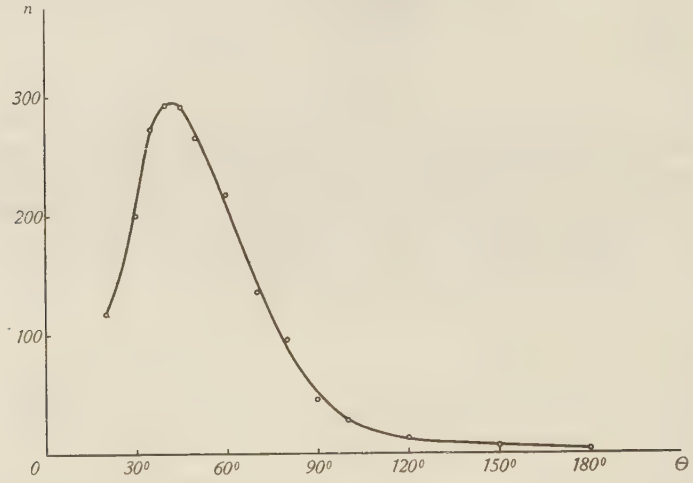

Fig. 14.
$n = f(\Theta)$.

Pour toutes les mesures suivantes, un angle de 45°, peu différent et plus facile à réaliser, fut choisi.

§ 7. Mesures comparatives de l'effet photoélectrique pour différentes solutions.

Les solutions aqueuses de plusieurs composés chimiques (sels, acides, bases) ont été étudiées. Comme le but de ces mesures était simplement de chercher quelles solutions présentent une activité notable, 1 gramme seulement de chaque substance a été dissous dans 250 cm³ d'eau distillée, ce qui correspond à une concentration de 0,4%; cependant, les acides ont été dilués à raison de 3 cm³ d'acide concentré pour 250 cm³ d'eau. Les mesures, effectuées à l'aide de la lumière d'une lampe à vapeur de Hg, donc de longueurs d'onde supérieures à 200 mμ environ, ont donné les valeurs indiquées par le tableau 2. L'activité de la plupart des solutions est égale ou n'est que peu supérieure à celle de l'eau. Pour connaître l'activité avec plus de précision, il serait nécessaire d'augmenter la concen-

tration des solutions. Pour chaque solution, les mesures ont été effectuées pendant au moins 3 minutes. Les valeurs moyennes pour 1 minute indiquées dans le tableau peuvent avoir une erreur atteignant ± 2 unités, pour 20 étincelles environ, causée par des écarts statistiques et par de légères différences dans le réglage de la distance entre les électrodes. Les nombres qui ne diffèrent pas de plus de 2 unités de celui trouvé pour l'eau pure (et déterminé avec plus de précision) (18) ne permettent donc pas de conclure si la substance dissoute produit une variation de l'effet photoélectrique. De

Tableau 2.

Substance	1 n	2 n–18	3 nombre par Mol	Substance	1 n	2 n–18	3 nombre par Mol
$KClO_3$	18	0	—	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . .	16	–2	—
HCl	18	0	—	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	21	3	700
NaCl	17	–1	—	Li_2CO_3*)	25	7	500
KCl	18	0	—	Na_2CO_3*) . . .	28	10	1100
$BaCl_2$	19	1	—	K_2CO_3*)	33	15	2100
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . .	18	0	—	$NaHCO_3$	22	4	300
$CuCl_2$	16	–2	—	$KHCO_3$	21	3	300
KBr	20	2	—	$(NH_4)_2CO_3$ . . .	20	2	—
NH_4Br	22	4	400	$Fe(CN)_6K_4$ . . .	>500	>500	>180000
LiI	30	12	1600	$Fe(CN)_6K_3$ . . .	100	82	27000
NaI	31	13	1900	H_2O	18	—	—
KI	32	14	2300	NaOH	18	0	—
CdI_2	31	13	3100	KOH	17	–1	—
$NaNO_2$	18	0	—	$K_2Cr_2O_7$	17	–1	—
HNO_3	18	0	—	ac. oxalique . .	18	0	—
KNO_3	20	2	—	ac. acétique . .	18	0	—
NH_4NO_3	21	3	200	ac. citrique . .	18	0	—
H_2SO_4	18	0	—	ac. tartrique . .	19	1	—
Na_2SO_4	18	0	—	ac. formique . .	17	–1	—
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$. .	22	4	1100	sel. de Seignette	21	3	624
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	26	8	3100	oxalate de Na .	23	5	670

*) Les valeurs indiquées pour les carbonates ne peuvent pas être comparées entre elles, à cause du comportement particulier de ces sels (voir § 10).

même, il n'est pas possible de dire si les faibles valeurs négatives obtenues pour quelques-unes des différences n–18 correspondent vraiment à une diminution de l'activité de l'eau. Dans le but de pouvoir comparer les activités du même nombre de molécules pour chaque substance, les valeurs n–18 ont été multipliées par le poids

moléculaire de la substance correspondante, pour autant que ces différences dépassent 2. Comme le tableau le montre, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium ont un effet photoélectrique considérable. Les autres substances, à part les iodures et les carbonates, ne sont que peu ou même pas actives. Il y a lieu toutefois de remarquer l'activité relativement grande du Fe SO_4 et du Fe $(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$, alors que celle d'autres sulfates (Na_2SO_4, $CuSo_4$) est nulle. Parmi les substances organiques étudiées, quelques-unes seulement se sont révélées actives, mais dans une faible mesure.

Si l'on compare les iodures et les carbonates de K, Na et Li, on voit que le nombre d'étincelles est plus grand pour les sels de K que pour ceux de Na, et plus grand pour ceux de Na que pour ceux de Li. De même, les iodures sont plus actifs que les bromures, qui sont à leur tour plus actifs que les chlorures.

L'eau distillée n'étant pas suffisamment conductrice, il fut impossible de l'étudier. Dans le but de mesurer tout de même son activité, une goutte d'acide sulfurique concentré lui fut ajoutée. L'acide sulfurique fut trouvé inactif, ainsi qu'en témoigne le tableau 2. il est donc permis d'admettre que la goutte d'acide ajoutée, tout en augmentant la conductibilité de l'eau, n'a pas modifié son effet photoélectrique. La valeur $n = 18$ obtenue de cette manière peut donc être attribuée à l'eau pure. Comme cette valeur est la même que celle obtenue pour l'eau du robinet, on peut admettre que de petites quantités de sels dissous, tels que Ca $(HCO_3)_2$ n'ont pas d'action visible.

§ 8. Ferrocyanure de potassium.

Les mesures avec le Fe $(CN)_6K_4$ ont été effectuées dans deux directions:

a) *Influence de la longueur d'onde de la lumière.* Comme l'effet photoélectrique du ferrocyanure de *K* est particulièrement élevé, il fut possible de l'étudier en fonction de la longueur d'onde. La décomposition spectrale de la lumière fut effectuée à l'aide d'un monochromateur au quartz, avec prisme à déviation constante de 90° (C. Leiss, Berlin). Malheureusement, le rapport d'ouverture n'était que de 1:5 environ, de sorte qu'il fut nécessaire, pour obtenir une intensité lumineuse suffisante, de choisir l'écartement des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur relativement grand (1 mm.). Les rayons lumineux sortants furent concentrés sur le jet d'eau à l'aide d'une lentille de quartz de 10 cm. de distance focale. La distance entre la fente de sortie du monochromateur et

le jet était de 50 cm. La lampe à vapeur de Hg N° 1 fut tout d'abord utilisée comme source lumineuse.

Les courbes obtenues (pour différentes concentrations) à l'aide de la méthode décrite ci-dessus sont représentées par la fig. 15. Pour la concentration 0,4%, le nombre d'étincelles dépassait la limite de fonctionnement normal du compteur (ligne pointillée). L'effet photoélectrique est déjà visible, quoique faible, vers 250 mμ. Ceci provient de la grande sensibilité de la méthode utilisée. Görlich[11]), au contraire, avait trouvé que l'effet ne débute que vers 203 ou 204 mμ. Lorsque λ diminue, l'effet augmente. Toutefois, à

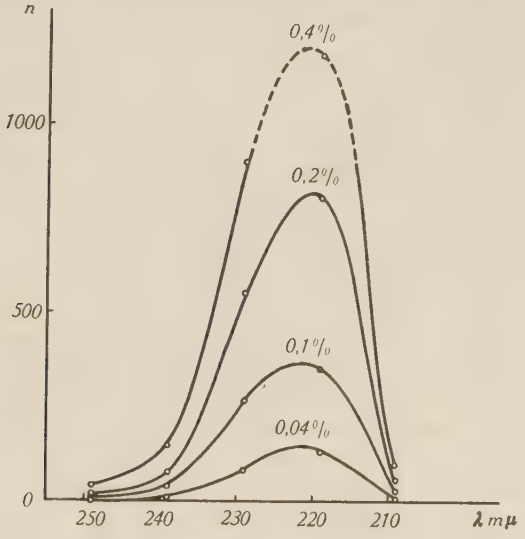

Fig. 15.
Fe $(CN)_6$ K_4. $n = f(\lambda)$, arc de Hg.

partir de 220 mμ environ, n diminue. Ce phénomène ne provient pas d'une baisse de l'activité, mais de l'absorption des rayons lumineux par le quartz, qui devient rapidement opaque pour des longueurs d'onde inférieures à 220 mμ. Il aurait été intéressant de connaître l'intensité lumineuse sortant du monochromateur; mais comme elle était très faible, sa mesure en fonction de la longueur d'onde n'a pas été effectuée, en raison des difficultés soulevées par ce problème.

Des étincelles entre électrodes de Fe, comme source lumineuse, conduisirent à des courbes de même allure que celles de la fig. 15. Par contre, les mesures effectuées avec des étincelles entre élec-

trodes de Al ont conduit à des courbes beaucoup plus accidentées, à cause du faible nombre de lignes du spectre de Al. La fig. 16 montre, en même temps qu'une de ces courbes $n = f(\lambda)$, les lignes du spectre de Al, prises dans l'« Atlas typischer Spektren » (par Eder et Valenta, Vienne). On peut voir une certaine concordance entre l'allure irrégulière de la courbe et le spectre discontinu. Le maximum vers 220 mμ, et correspondant aux lignes 221 et 220,5 mμ du spectre, est remarquable. Le nombre d'étincelles plus faible que celui obtenu avec la lampe à vapeur de mercure provient d'une intensité lumineuse moindre. Le rapport de l'intensité lumineuse de la lampe à vapeur de Hg N° 1 à celle des étincelles entre électrodes de Al était d'environ 200 à 1.

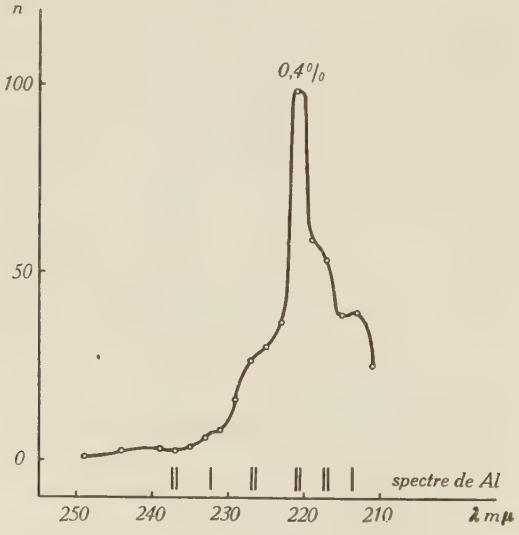

Fig. 16.
Fe $(CN)_6$ K_4. $n = f(\lambda)$, étincelles de Al.

b) *Effet photoélectrique et concentration.* Les mesures furent effectuées sans monochromateur et sans lentille. La lumière de la lampe à vapeur de mercure (N° II) fut envoyée directement sur le jet. Comme l'activité de la solution était très grande, il fut nécessaire de diminuer l'intensité lumineuse. A cet effet, un écran avec orifice circulaire de 0,7 mm. de diamètre fut placé devant la lampe, à une distance de 9 cm.; la distance entre la lampe et le jet était de 95 cm. La fig. 17 montre l'influence de la concentration sur le nombre d'étincelles par minute. Pour chaque concentration, le nombre indiqué est la moyenne des résultats obtenus pendant

10 minutes. Les valeurs mesurées conduisent à une ligne légèrement courbée. Si l'on corrige ces valeurs, en considérant le pouvoir de résolution, qui a été trouvé de 0,03 sec., et en utilisant la formule 2, on obtient alors pratiquement une droite. Celle-ci ne passe pas par l'origine, mais coupe l'axe des ordonnées en un point A, dont la distance à l'origine représente le nombre d'étincelles que l'on aurait obtenu pour l'eau pure, dans les mêmes conditions.

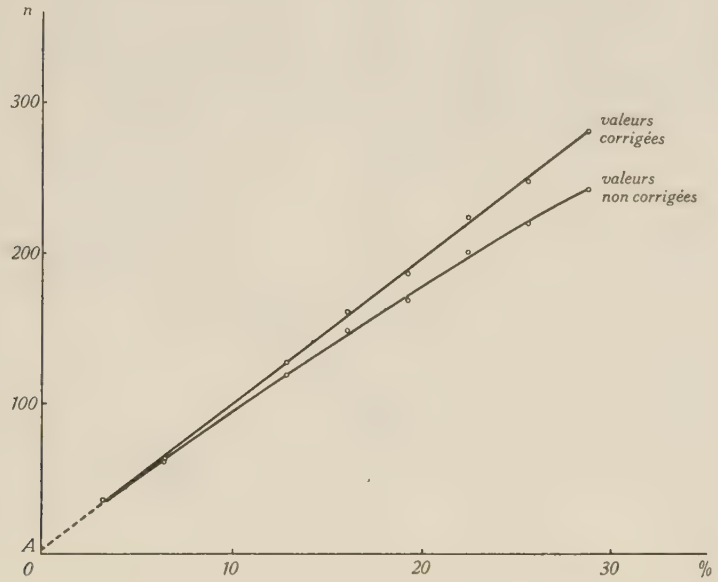

Fig. 17.
$Fe\ (CN)_6\ K_4$

Le résultat acquis concorde jusqu'à un certain point avec celui de Poole[20]), Zimmermann[15]) et Blanc[21]), qui ont également trouvé une augmentation linéaire de l'activité d'une solution aqueuse de $Fe(CN)_6K_4$ avec la concentration. Toutefois, Poole et Zimmermann ont trouvé que pour des concentrations dépassant 17% environ, l'effet augmente plus fort que proportionnellement. Pour expliquer ceci, Zimmermann attribue l'effet photoélectrique aux molécules non dissociées, dont le nombre augmente plus que proportionnellement avec la concentration. Les mesures, effectuées avec des surfaces liquides fraîches, ayant abouti à une proportionnalité, jusqu'à la concentration la plus forte étudiée (environ 30%), il faut admettre cette hypothèse comme non fondée.

§ 9. KI et solution d'iode dans KI.

a) *Iodure de potassium.* Comme l'activité du KI est beaucoup plus faible que celle du ferrocyanure de K, il ne fut pas possible d'étudier l'effet de la longueur d'onde. De plus, l'écran avec ouverture circulaire dut être enlevé, pour augmenter l'intensité lumineuse. Les mesures, pour différentes concentrations, conduisirent aux résultats représentés par la fig. 18. Après correction des valeurs obtenues, nécessitée par le pouvoir de résolution restreint, on obtient de nouveau un accroissement pratiquement linéaire. Ici également, la droite coupe l'axe des ordonnées en-dessus de l'origine, à une distance correspondant au nombre d'étincelles que l'on aurait obtenu pour l'eau pure dans les mêmes conditions.

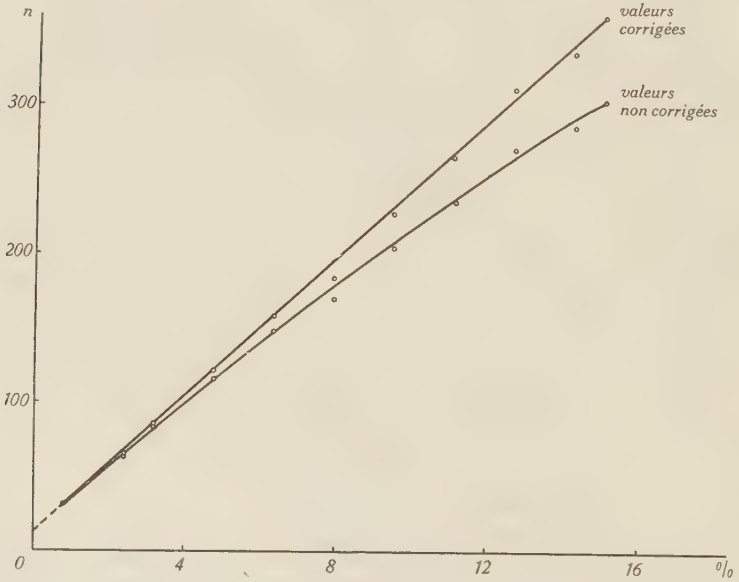

Fig. 18.
KI

D'après Franck et Scheibe[22]) et Butkow[23])[24]), l'effet photoélectrique du KI provient de l'ion d'iode. Ces auteurs se sont occupés, il est vrai, de l'effet photoélectrique interne. Butkow a montré que, pour les halogénés, l'effet a lieu suivant l'équation:

$$X^- + h\nu = X + e^-$$

où x^- représente les ions Cl^-, Br^- ou I^-, et a même démontré la formation d'iode libre sous l'action des rayons ultra-violets; il n'est

toutefois pas arrivé à déceler la présence de Br et de Cl. L'absorption, qui débute déjà vers 270 mμ pour I et seulement vers 230 mμ pour Br et vers 210 mμ pour Cl, est cause de cette différence.

b) *Solution d'iode dans KI.* L'iode étant très peu soluble dans l'eau, une telle solution n'apporta pas d'effet photoélectrique notable. Des essais ont alors été faits avec une solution alcoolique d'iode ajoutée à de l'eau distillée. Mais les résultats obtenus ne furent pas constants, une partie de l'iode s'évaporant. De plus, toute mesure fut impossible pendant les deux premières minutes suivant la dissolution, à cause d'une suite d'étincelles spontanées. A titre d'indication, le nombre d'étincelles fut, entre la 6me et la 7me minute, d'environ 210, pour une concentration de 0,1 g d'I dans 20 cm^3 d'alcool, le tout dans 250 cm^3 d'eau.

Afin de pouvoir mesurer l'activité de l'iode d'une façon plus précise, la solubilité de I dans KI fut alors mise à profit, et 1 g. d'iode fut dissous dans une solution de 10 g. de KI dans 250 cm^3 d'eau. Le nombre d'étincelles revenant aux 10 g. de KI (68) ayant été soustrait de celui obtenu pour la solution d'iode (148), il restait 80 étincelles pour l'iode. L'activité augmente donc beaucoup plus rapidement que l'augmentation de la teneur en iode (l'adjonction de 1 g. d'iode à 10 g. de KI correspond à une augmentation de 13% seulement de la quantité d'iode). Les mesures effectuées ne permettent cependant pas d'établir si l'augmentation de l'activité provient de l'iode libre ou de la combinaison entre l'iode et le KI.

§ 10. Carbonates de K, Na et Li.

a) *Influence de la concentration.* Les mesures mentionnées ci-après furent effectuées pour la plupart avec la lampe à vapeur de Hg N° II. Malgré l'activité beaucoup plus faible des carbonates que du ferrocyanure de potassium, une augmentation linéaire du nombre d'étincelles avec la concentration put être observée. La fig. 19 représente les résultats obtenus avec le carbonate de Na anhydre. Avec K_2CO_3, les mesures ne purent pas être effectuées jusqu'à des concentrations aussi fortes; à partir d'une certaine concentration, le compteur cessa de fonctionner normalement à cause de la production d'étincelles spontanées. C'est ainsi que 32 g. de K_2CO_3 dans 250 cm^3 d'eau ne purent plus être étudiés, tandis que pour une concentration de moitié moindre, le compteur fonctionna encore normalement. Une telle anomalie ne fut observée pour aucune autre substance. Par contre, les carbonates présentèrent le phénomène inattendu décrit ci-après.

b) *Comportement particulier des carbonates.* L'activité d'une solution fraîchement préparée de K_2CO_3 diminua progressivement, à partir d'une valeur initiale élevée, pour tendre vers une valeur finale constante. C'est ainsi que, pour une concentration de 16 g. de K_2CO_3 anhydre dans 250 cm³ d'eau, le nombre d'étincelles par minute passa de 180 à 115 (voir fig. 20, courbe supérieure, partie située à gauche de la flèche). La diminution était d'autant plus rapide que la concentration était plus grande. Ces faits laissaient supposer une variation progressive de la constitution de la solution. Pour contrôler ceci, la conductibilité électrique d'une solution

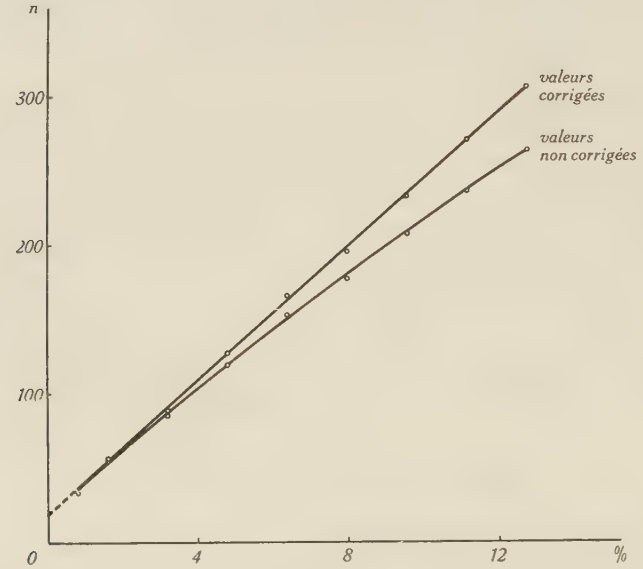

Fig. 19.
Na_2CO_3

fraîchement préparée a été mesurée pendant près d'une heure. Cependant, aucune variation n'a pu être observée. L'effet de la température sur la variation a également été étudié. L'activité d'une solution nouvellement préparée, puis portée à ébullition, était déjà tombée à sa valeur la plus faible après refroidissement. D'autre part, il a été tenté de rétablir l'activité initiale par un traitement approprié. Le refroidissement jusqu'à congélation, suivi d'un réchauffement jusqu'à la température de l'air ambiant, n'apporta aucun changement. Par contre, l'évaporation de la solution et la dessication du sel conduisirent au but cherché. Après nouvelle dissolution du K_2CO_3, le nombre d'étincelles reprit approximativement

la même valeur qu'après la première dissolution, et diminua de nouveau.

La transformation du carbonate en bicarbonate sous l'action du CO_2 de l'air fut tout d'abord supposée être la cause de la diminution. L'introduction de gaz carbonique dans la solution aurait alors dû produire le même effet. Elle eut effectivement pour conséquence une variation de l'activité. Cependant, au lieu de la diminution attendue, une augmentation fut observée. L'hypothèse selon laquelle la diminution de l'activité provenait de la formation d'un bicarbonate dut donc être écartée.

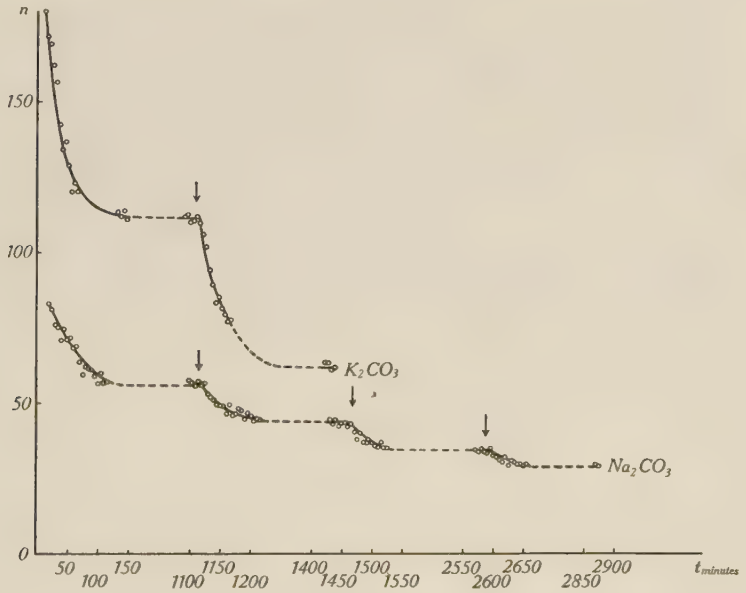

Fig. 20.
$n = f(t)$.

Une autre possibilité d'explication est que certains carbonates contiennent des silicates comme impuretés. C'est ainsi qu'un carbonate de Na « pro analysi » (préparé par Merck) peut en contenir jusqu'à 0,0025 %. Les silicates ont la propriété de passer progressivement à l'état colloïdal après dissolution. Si une pareille transformation s'est produite, elle doit disparaître lors de l'évaporation. Ceci permet de fonder une hypothèse au sujet de la diminution de l'activité photoélectrique des carbonates, et de sa régénération. Pour soutenir cette hypothèse, l'expérience suivante a été réalisée: Une solution de K_2CO_3 a été préparée, et son activité mesurée.

Lorsque celle-ci eut atteint sa valeur finale, une goutte de verre soluble fut introduite dans l'appareil. Comme le montre la fig. 20 (courbe supérieure, partie située à droite de la flèche), n diminua d'une façon tout à fait analogue à celle mentionnée plus haut. Un résultat semblable fut obtenu avec une solution de Na_2CO_3 (fig. 20, courbe inférieure), pour laquelle plusieurs gouttes de verre soluble furent introduites successivement. L'activité subit alors pour chaque goutte une diminution, qui devint de plus en plus faible, au fur et à mesure que le nombre de gouttes augmentait. Les flèches verticales que l'on voit sur la fig. 20 indiquent le moment où l'adjonction de verre soluble eut lieu.

L'explication des phénomènes relatés ci-dessus est d'autant plus compliquée que l'activité de certaines préparations de carbonates resta constante. La courbe de la fig. 19 se rapporte précisément à un tel carbonate. Sur 5 échantillons différents de K_2CO_3, un seul eut une activité constante. Le sel en question était à l'état cristallin et légèrement humide. Deux échantillons différents de Na_2CO_3 furent étudiés. Les deux étaient anhydres. L'activité de l'un (conservé dans une bouteille fermée par un bouchon de liège) fut constante, et celle de l'autre (Merck, pro analysi, dans une bouteille munie d'un bouchon à vis) diminua. Le seul échantillon de Li qui fut étudié présenta aussi la diminution en question.

L'explication de la diminution de l'activité photoélectrique, fondée sur l'action d'un silicate, semble être la plus probable. On peut chercher à se représenter cet effet comme suit: le colloïde de Na_2SiO_3 est chargé négativement; il repousse alors les photoélectrons venant depuis l'intérieur du liquide. Seuls les électrons venant de régions situées dans le voisinage immédiat de la surface peuvent sortir du jet. D'autre part, il se peut que le colloïde se répartisse sur le pourtour du jet, et non pas régulièrement sur toute sa section, ceci malgré le temps minime mis par le liquide pour s'écouler depuis la sortie du tube jusqu'à la hauteur de l'anode. Il en résulterait également une difficulté pour l'électron de s'échapper.

Une explication définitive de l'effet anormal des carbonates ne pourra être donnée qu'à la suite de nouvelles expériences.

Le présent travail m'a été suggéré par Monsieur le Professeur Dr. H. Greinacher, et fut exécuté dans les laboratoires de l'Institut de physique de l'Université de Berne. Je me fais un plaisir et un devoir de remercier ici Monsieur le Professeur Dr. H. Greinacher pour tout l'intérêt qu'il m'a témoigné, ainsi que pour ses précieux conseils.

Bibliographie.

[1]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **5**, 811, 1901.
[2]) J. Herweg, Ann. d. Phys. **19**, 333, 1906.
[3]) J. Herweg, Ann. d. Phys. **24**, 326, 1907.
[4]) H. Greinacher, H. P. A. **7**, 360, 1934.
[5]) H. Greinacher, H. P. A. **7**, 514, 1934.
[6]) H. Greinacher, H. P. A. **8**, 89, 1935.
[7]) H. Greinacher, H. P. A. **8**, 265, 1935.
[8]) H. Greinacher, H. P. A. **9**, 590, 1936.
[9]) H. Greinacher, Zs. f. tech. Phys. **19**, 132, 1938.
[10]) W. Obolensky, Ann. d. Phys. **39**, 961, 1912.
[11]) P. Görlich, Ann. d. Phys. **13**, 831, 1932.
[12]) K. Schütt, Ann. d. Phys. **13**, 712, 1904.
[13]) O. Rohde, Ann. d. Phys. **19**, 935, 1906.
[14]) F. Plogmeyer, Ber. d. D. Phys. Ges. **11**, 382, 1909.
[15]) W. Zimmermann, Ann. d. Phys. **80**, 329, 1926.
[16]) L. Counson et A. Molle, Arch. sc. phys. et nat., **10**, 231, 1928.
[17]) R. Stuber, H. P. A. **12**, 109, 1939.
[18]) H. Mayer-Leibnitz, Phys. Zs. **43**, 333, 1942.
[19]) H. Volz, Zs. f. Phys. **93**, 539, 1935.
[20]) J. H. J. Poole, Phil. mag. **45**, 895, 1923.
[21]) A. Blanc, C. R. **190**, 674, 1930.
[22]) J. Franck et G. Scheibe, Zs. f. phys. Chem. **139**, 22, 1928.
[23]) K. Butkow, Zs. f. Phys. **62**, 71, 1930.
[24]) K. Butkow, Verh. d. opt. Inst. Leningrad **8**, N° 79, 6 S., 1932.

Curriculum vitae

de Pierre Jeanguenin, fils de Théodore, né le 3 mai 1917, originaire de Courtelary (J. b.).

Après avoir fréquenté les écoles primaire et secondaire de Courtelary et de St-Imier, j'entrai, en 1933, au gymnase de Porrentruy, où j'obtins le certificat de maturité scientifique, en 1936. En automne de la même année, je fus immatriculé à l'Université de Berne, où je suivis des cours de physique, de mathématiques et de chimie. Je passai le semestre d'hiver 1940—41 à l'Université de Genève, et revins ensuite à Berne continuer mes études.